

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
THE NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

PFI/96/00090

08/875424

Helsinki, Finland 23.02.96



Hakija
Applicant

A. AHLSTROM CORPORATION
Noormarkku

Patenttihakemus nro
Patent application no

953343

Tekemispäivä
Filing date

06.07.95

REC'D 18 MAR 1996
WIPO PCT

Etuoikeushak. no
Priority from appl.

950749 FI
9502087-1 SE

Tekemispäivä
Filing date

17.02.95
07.06.95

Kansainvälinen luokka
International class

D 21C 009/16

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä peroksidilla valkaistavan massan esikäsittelmiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

PRIORITY DOCUMENT

Pirjo Kallia
Tutkimussihteeri

Etuoikeustodistus 230,- mk
Priority document FIM 230,-

Osoite: Albertinkatu 25
Address: P.O.Box 154
FIN-00181 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 90 6939 500
Telephone: + 358 0 6939 500

Telefax: 90 6939 5204
Telefax: + 358 0 6939 5204

1.
Li

Menetelmä peroksidilla valkaistavan massan esikäsitlemiseksi

5 Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä massan valkaisemiseksi peroksidilla. Erityisesti keksinnön kohteena on peroksidivalkaisun vaatiman esikäsittelyn tehostaminen ja samalla yksinkertaistaminen.

10 Ennalta on tunnettua valkaista massaa peroksidilla monessa yhteydessä. Erikaisesti kloorivapaan massan valkaisun yhteydessä peroksidi on tärkeä. Peroksidivalkaaisu vaatii, että ennen peroksidivalkaisua massasta poistetaan raskasmetallit hyväksi käyttäen esimerkiksi kompleksimuodostajia, joita ovat esimerkiksi EDTA tai DTPA. Kokeissa on todettu, että tässä ns. kelatointivaiheessa sopiva pH on 4 - 7, edullisesti 5 - 6.

15 Toisaalta on äskettäin yllättäen todettu, että massan kappaluku voidaan pudottaa pelkällä hapolla pH-alueelle 2 - 6, edullisesti 3 - 4. Lämpötilan tulee tässä ns. hapotuskäsittelyssä olla 60 - 130 °C ja aika 20 - 240 minuuttia. Sopiva happo on muurahaishappo, rikkihappo tai suolahappo, joskin muitakin happoja voidaan ajatella käytettävän. Happokäsittelyä voidaan tehostaa lisäkemikaaleilla. Tällaisia lisäkemikaaleja ovat sellaiset, jotka tehostavat metallien käsittelyä tai kappaluvun

20 pudotusta.

Nämä vaiheet A (hapotus) ja Q (kelatointi) on usein luultu voitavan yhdistää, mutta käytännön kokemukset ovat osoittaneet, että näin ei voida tehdä. Hapotuskäsittelyn pH ja kelatoinnin pH ovat eri alueilla ja siitä syystä vaaditaan kaksi

25 eri käsittelytornia. Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä hapotuksen, kappaluvun pudotuksen ja kelatoinnin suorittamiseksi mahdollisimman yksinkertaisella tavalla ilman turhia pumppauksia.

30 Ennestään on tunnettu, että ennen peroksidivalkaisua massa käsitellään ZQ-vaiheessa, jossa massa delignifioidaan Z-vaiheessa otsonilla pH:n ollessa 2 - 4 ja sen jälkeen käsitellään Q-vaiheessa metallien poistamiseksi. Ongelmana on kuitenkin se, että Z-vaihe on nopea, yleensä alle 1 minuutin, ja usein kylmä,

alle 70 °C. Täten Z-vaiheessa on huonot olosuhteet metallien liuottamiseen
kuldulsta. Asla korjautuu osittain lisäämällä A-vaihe ennen otsonikäsittelyä niin,
että vaihe on AZQ eli kolmitorniratkaisu. Tässä ratkaisussa on metallien liuotta-
misen kannalta kaksi ongelmaa. Toinen on lämpötila ja toinen se, että raskas-
5 metallit saadaan parhaiten pois, jos massalle järjestetään uuttoaikaa delignifioin-
nin jälkeen. Toisin sanoen, metallien poiston kannalta ZQ-vaiheen pitäisi olla
AZAQ-vaihe eli nelitorniratkaisu, jota pitäisi ajaa kuumassa, edullisesti yli 70 °C
lämpötilassa. Tässä taas on se ongelma, että otsonikäsittelyssä syntyy radikaaleja,
jotka ovat massan laadulle haitallisia ja saavat toisessa A-tornissa aikaa reagoida
10 massan kanssa.

Tappi Pulping Conference'ssa 1994 Nordgren ja Elofson esitelmässään "New
process for metal Ion chelation at elevated pH in pulp production" ehdottavat
AQ-vaihetta metallien poistamiseksi. Heidän ehdotuksensa mukaan pH on A-
15 vaiheessa 3 - 5 ja Q-vaiheessa 6 - 9. Prosessin lämpötilaksi on ehdotettu 75 °C,
mikä on liian alhainen ajatellen delignifiointia. Nordgrenin ja Elofsonin menetel-
män heikkous on siten se, että heidän AQ-vaiheensa jälkeen massan valkaista-
vuus edelleen on heikohko, koska kappalukua ei ole alennettu A-vaiheessa,
mikä haittaa metallien liuottamista ja heikentää valkaistavuutta.

20 Tappi Pulping Conference'ssa 1994, artikkelissa "Metal management in ECF
bleaching and the effect of peroxide efficiency in the EPO stage" on tutkittu, mi-
ten kelatointiaineet vaikuttavat, kun ne lisätään klooridioksidivaiheeseen. Tutki-
muksessa todetaan, että kelatointiaineet lisättynä klooridioksidivaiheeseen elvät
25 heikennä delignifiointia klooridioksidivaiheessa, mutta heikentävät vaaleuden-
nousua. EPO-vaihe toimii paremmin, kun kelatointiaineita lisätään EPO-vaihetta
edeltävään klooridioksidivaiheeseen. Artikkelissa ehdotetaan siten, että D_QE_{PO}
sekvenssiä voidaan parantaa muuttamalla se DQE_{PO} sekvensiksi eli lisäämällä
yksi valkaisuvaihe eli Q-vaihe. Tutkimustyö oli tehty käyttäen lämpötilaa 60 °C
30 D-vaiheessa, mikä on todellisuudessa liian alhainen. Myös kappaluku oli liian
korkea eli lähes 30.

Nyt keksityllä menetelmälle on tunnusomaista, että massaa ennen peroksidivaihetta, joka edullisesti on paineellinen, vielä edullisemmin kaksitorninen paineellinen peroksidivaihe, käsitellään kaksitornisessa valkaisuvaiheessa, jossa massan kappaluku alennetaan happamissa kuumissa olosuhteissa, edullisesti pH:n ollessa 2 - 6 ja lämpötilan ollessa 75 - 130 °C, ja sen jälkeen kelatointivaiheessa pH:n ollessa 4 - 9, edullisesti 5 - 6. Tällöin massan valkaistavuus saadaan optimaaliseksi sekä metallien että kappaluvun suhteen ennen peroksidivaihetta.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle muut tunnusmerkilliset seikat käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

Seuraavassa keksinnön mukaista menetelmää kuvataan yksityiskohtaisemmin viittaamalla ohelseen kuvioon 1, joka esittää keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisen laitejärjestelyn, jossa keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa.

Massa siirretään edeltävästä käsittelyvaiheesta 10 MC-pumpulla 12 happotorniin 14. Edeltävä käsittelyvaihe voi olla massan keittoa tavallisimmin seuraava happidelignifiointi, sitä seuraava pesu tai jokin muu delignifiointi- tai valkaisuvaihe tai sitä seuraava pesu. Ennen tornia 14 massan joukkoon lisätään tarvittavia kemikaaleja ja tarvittaessa lämpötilan nostamiseksi höyryä. Mainittuja kemikaaleja ovat jo edellä mainitut hapot sekä esimerkiksi entsyymit, magnesium ja/tai kalsium, jotka lisätään muodossa $MgSO_4$ ja/tai CaO . Kemikaalit on mahdollista lisätä joko suoraan pumppuun 12, injektoida pumpun 12 ja tornin 14 väliseen putkeen 16 tai erityiseen tarkoitusta varten järjestettyyn sekoittajaan 18.

Olosuhteet happotornissa 14 ovat seuraavat: paine 0 - 20 bar, edullisesti 1 - 10 bar; lämpötila 75 - 130 °C, edullisesti 80 - 110 °C; ja pH 2 - 6, edullisesti 3 - 4. Käsittelyaika happotornissa on 20 - 240 minuuttia, edullisesti 45 - 150 minuuttia. Kappaluku laskee happotornissa tavallisesti noin 1 - 9 yksikköä.

Happokäsittelyn jälkeen massaan lisätään kelatoinnissa tarvittavat kemikaalit. Näitä ovat kompleksimuodostaja, esimerkiksi EDTA ja DTPA, ja mahdolliset

metallit kuten magnesium ja kalkki. Metallit voivat edesauttaa kelatointia. Myös entsyymejä voidaan käyttää. Kelatoinnissa pyritään poistamaan vetyperoksidin hajoamista katalysoivia raskasmetalleja, kuten esimerkiksi mangaani ja kupari. Sopiva pH kelatoinnille on 4 - 9, edullisesti 5 - 6. Mikäli pH on hapotuksen jälkeen kelatoinnille sopimattomalla alueella, pH säädetään sopivaksi lisäämällä happoa tai alkalia (NaOH). Yleensä NaOH:ta joudutaan lisäämään pH:n kohottamiseksi hapotuksessa vallinneelta matalammalta tasolta. Sopiva lisäyspaikka näille eri kemikaaleille on hapotus- eli ns. A-tornin 14 poistopurkain 20 tai sitä seuraava siirtolinja 22 hapotus- ja kelatointitornien 14, 24 välillä. Osa kemikaaleista voidaan lisätä jo A-vaiheeseen esim. $MgSO_4$, EDTA, DTPA - pääasia on, että ne ovat läsnä, kun tullaan Q-vaiheeseen ja nostetaan pH.

A-tornin 14 tai itse asiassa syöttöpumpun 12 kehittämällä paineella massa siirretään Q-torniin 24. Täten A- ja Q-vaiheille käytetään kahta eri tornia 14 ja 24 ilman, että tornien välille tarvitsee järjestää pumppausta. Massan poistopurkain 20 voidaan tarvittaessa suunnitella sellaiseksi, että se sekoittaa kemikaaleja ja/tai nostaa painetta. Kuviossa 1 A-torni 14 on ylösvirtaava ja samoin Q-torni 24. Mainitut tornit 14 ja 24 voivat olla joko ylös- tai alasvirtaavia riippuen tilanteesta. Massan voi myös eräissä tapauksissa siirtää pelkän painovoiman avulla A-tornista Q-torniin.

Q-tornissa 24 massa kelatoidaan. Olosuhteet ovat seuraavat: käsittelyaika vähintään 10 - 60 minuuttia pH:n ollessa alueella 4 - 9, edullisesti 5 - 6. Lämpötilalla ja paineella ei ole todettu olevan merkittävää vaikutusta kelatointitapahtumaan, joskin Q-torni voi olla paineistettu. Käsittelyaikakaan ei Q-tornissa 24 ole kriittinen, vaan se voi olla jopa useita tunteja edellämainittua pitempi esimerkiksi silloin, kun Q-tornia 24 käytetään massan varastotornina, eli tavallisena sa-keamassatornina.

Q-tornin 24 jälkeen massa pestään ja/tai puristetaan. Puristamisella tarkoitetaan pesutapaa, jossa esimerkiksi tornista 24 keskisakeudessa 10 - 14 % tulevasta massasta puristetaan nestettä ja sen mukana hapotus- ja kelatointikäsittelyissä

massasta nesteeseen liuenneita ja uuttuneita sekä erilaisissa reaktioissa syntyneitä aineita niin, että massan sakeus kohoaa $> 30 \%$, jonka jälkeen massa laimennetaan takaisin keskisakealle alueelle. Kuviossa 1 on esitetty pesuri 28, johon massa puretaan tornista 24 joko tornin 24 paineella tai painetta nostavan pohjapurkaimen 26 avulla ts. joka tapauksessa ilman erillistä pumppua. Pesuri 28 on edullisesti ns. fraktioiva pesuri, joka tarkoittaa sitä, että samasta pesurista saadaan useampia väkevyydeltään erilaisia suodoksia. Tällainen fraktioiva pesuri on ns. DrumDisplacer-pesuri, jota käsitellään mm. US patenttijulkaisuissa 4,919,158 ja 5,116,423. Pesurissa 28 syntyvistä suodoksista yksi, edullisesti raskasmetallirikas, suodos F1 poistetaan putkea 30 pitkin ja toinen F2 palautetaan putkea 32 pitkin esimerkiksi A-vaihetta edeltävälle pesurille. Täten AQ-vaihe on osittain suljettu.

Pesurilla 28 suoritettun pesun jälkeen massa valkaistaan peroksidilla. Edullista on käyttää paineellista reaktoria, erityisesti kaksiastiareaktoria, kuten kuviossa 1 on esitetty. Reaktoriyypistä riippumatta sopiva peroksidiannos on 5 - 20 kg H_2O_2 /adt ja hapetta voi kappatasosta riippuen lisätä 0 - 15 kg/adt, edullisesti noin 5 kg/adt. Peroksidivaiheeseen lisätään myös alkalia pH:n nostamiseksi ja tarvittaessa magnesiumia esimerkiksi magnesiumsulfaatin muodossa. Lämpötila on 90 - 130 °C. Peroksidivaihetta voi edeltää jokin muu valkaisuvaihe esim. ZQ-vaihe. Massan kappaluku on edullisesti alle 10 tultaessa P-vaiheeseen, usein alle 6.

Kaksiastiareaktoria hyväksikäyttävässä menetelmässä massa pumpataan NC-sakeudessa MC-pumpulla 32, haluttaessa sekoittimen 34 kautta esireaktoriin 36, joka on mitoitettu käsittelyajalle 10 - 60 minuuttia. Paine reaktorissa on 3 - 20 bar, edullisesti noin 10 bar. Valkaisukemikaalit H_2O_2 ja happi syötetään pumpulle 32 tai sekoittimeen 34. Peroksidiannos on 5 - 20 kg/adt, edullisesti noin 10 kg/adt. Happiannos on yleensä 0 - 15 kg/adt, edullisesti noin 0 - 10 kg/adt, edullisemmin noin 3 - 5 kg/adt. Lämpötila on 80 - 110 °C, edullisesti 90 - 100 °C.

6

Esireaktorissa 36 peroksidil reagoi nopeasti ja noin 30 minuutin jälkeen on 75 % peroksidista kulunut. Tämä tarkoittaa myös sitä, että 75 % reaktiokaasuista on syntynyt. Tämän ajatuksen mukaisesti installoidaan esireaktorin 36 huipulle kaasunerotin 38, joka erottaa reaktorin 36 painetilasta kaasua. Tällaisen laitteen 5 38 erotuskyky on 40 - 90 % massassa olevasta kaasumäärästä. Kaasunerotuksen jälkeen vielä paineellinen massa viedään putkea 40 pitkin itse valkaisutornin 44 pohjaan, jossa massa oman paineensa avulla virtaa ylöspäin ilman erillistä pumppua. Valkaisutornin 44 ei välttämättä tarvitse olla paineellinen, vaan se voi hyvin olla mikä tahansa tehtaan jo olemassaoleva sopivan kokoinen säiliö. Edul- 10 lista kuitenkin on pitää valkaisutornissa 44 lievä ylipaine eli paine alueella 1.1 - 5 bar. Sopiva viipymäaika tornissa 44 on 30 - 200 minuuttia. Lisäkemikaaleja voidaan tuoda massaan tornien 36 ja 44 välissä joko sekoittimen (ei esitetty) kautta tai esimerkiksi injektoltuna. Valkaisureaktioiden päätyttyä massa on tornin 44 huipulla ja virtaa korkeuseron avulla seuraavaan käsittelyvaiheeseen ilman 15 pumppua. Tornin 44 ollessa paineistettu voidaan tornin 44 poistoaukko varustaa kaasunerottimella 46, jolla peroksidireaktiossa syntyneitä kaasuja poistetaan ja, mikäli kaasunerotin on painetta kohottava, jonka kehittämää lisäpainetta hyväksikäyttäen massa syötetään edelleen.

20 Keksinnön mukaista menetelmää soveltavista mahdollisista sekvensseistä ovat edullisimmiksi osoittautuneet seuraavat:

	Keitto - O - AQ - P	(vaaleus yli 80),
	Keitto - AQ - ZP	(vaaleus yli 83),
25	Keitto - O - AQ- P - AQ - P	(vaaleus yli 83),
	Keitto - O - AQ - P - ZQ - P	(vaaleus yli 88),
	Keitto - O - AQ - ZQ - P - ZP	(vaaleus yli 88),
	Keitto - O - AQ - P - ZP	(vaaleus yli 88), ja
	Keitto - O - AQ - ZQ - P	(vaaleus yli 85), joissa
30	P voi olla hapella vahvistettu peroksidivaihe Po, johon peroksidiannostus on yli 5 kg H ₂ O ₂ /adt, edullisesti 5 - 20 ja happiannostus 0 - 10 kg O ₂ /adt, tai peroksidilla vahvistettu happivaihe Op, johon peroksidisannostus on alle 10 kg	

H_2O_2 /adt ja happlannostus yli 5 kg O_2 /adt, edullisesti 5 - 15 kg/adt. Useampia peroksidivaiheita P käsittävässä sekvenssissä tulisi edullisesti ensimmäisen P-vaiheen olla peroksidilla vahvistettu happivaihe Op ja jälkimmäisen hapella vahvistettu peroksidivaihe Po. Peroksidivaihe voi olla myös hapan P-vaihe, jolloin

5 valkaisu tapahtuu Caro'n hapolla tai perhapolla.

Yllä mainittuja sekvenssejä voidaan yksinkertaistaa jättämällä pois pesureita. Prosessin kannalta ei ole aina välttämätöntä pestä ennen A, Q tai AQ vaiheita. Tosin hapon kulutus lisääntyy, mutta tämä ei aina ole liian kallista verrattuna

10 pesurin hintaan. Täten merkintä "-", joka tavallisesti indikoi pesua ja/tai puristusta voidaan jättää pois ennen A ja/tai Q-vaiheita. Täten esimerkiksi osasekvenssi P-AQ korvataan osasekvenssillä PAQ, tai mahdollisesti PA tai PQ.

Siten myös sekvenssit kuten esimerkiksi

15 Keitto - O - AQ - PQ - P (vaaleus yli 88),
Keitto - O - AQ - PQ - ZP (vaaleus yli 88),
Keitto - O - AQ - ZPQ - ZP (vaaleus yli 88), ja
Keitto - O - PAQ - P (vaaleus yli 85)
tulevat kyseeseen.

20

Toinen yksinkertaistaminen, mikä joskus kannattaa tehdä, on korvata ZQ pelkällä Z:lla. Tämä silloin, kun metallinpoisto muutenkin on riittävän hyvä. Milloin sekvenssissä on kaksi AQ vaihetta, toinen vaiheista, edullisesti ensimmäinen, voidaan korvata joskus pelkällä A-vaiheella. Kappaluku keiton jälkeen on 35 -

25 15 tai jopa alempi. Happivaiheeseen massa valkaistaan kappalukuun alle 20, edullisesti alle 10. Täten menetelmälle on tyypillistä, että sitä sovelletaan massaan, jonka kappaluku on keittämällä ja mahdollisesti myös delignifioimalla saatettu alle 20, edullisesti alle 10.

30

A-vaihetta voidaan tehostaa lisäämällä siihen jokin valkaisua edistävä kemikaali tai valkaisukemikaali. Tällainen kemikaali voi olla esimerkiksi jokin entsyymi tai klooridioksidi. A-vaihe voi silloin olla A_{Entsyymi} (A_E) tai A_{Dioksidi} (A_D). Milloin A-

vaiheeseen lisätään entsyymiä, sopiva pH on 4 - 5 ja sopiva lämpötila 70 - 90 °C. Milloin A-vaiheeseen lisätään klooridioksidia, sopiva loppu pH on 3 - 5 ja alku pH vähän (2 - 4 yksikköä) korkeampi. Lämpötila on dioksidia käytettäessä sopivasti 80 - 100 °C. Milloin lisätään klooridioksidia voi olla aiheellista tuhota klooridioksidijäännökset SO₂:lla/tai NaOH:lla ennen kelatointiaineen lisäämistä, jottei kelatointiaine tuhoutuisi. Yllämainituissa sekvensseissä voi A siten olla A_E tai A_D tai mahdollinen muu tehostettu A-vaihe.

Esimerkki

Kokeissa sekä lehti- että havupuumassa keitettiin ja delignifioitiin kappalukuun noin 10. Tämän jälkeen massat käsiteltiin happovaiheessa, jossa lämpötila oli 100 °C, pH 3 - 4 ja aika 3 tuntia. Happokäsittelyn jälkeen massat käsiteltiin EDTA:lla pH:n ollessa 5.5 - 6.5. Tämän jälkeen mitattiin kappaluvut. Lehtipuumassan kappaluku vaihteli välillä 7 - 5 ja havupuumassan 8 - 6.

Kun klooridioksidia lisättiin happovaiheeseen, voitiin kappalukua edelleen laskea 1 - 4 yksikköä. Sopivaksi klooridioksidimääräksi kokeessa todettiin 5 - 30 kg, edullisesti 10 - 20 kg sellutonna kohti laskettuna aktiivikloorina.

Happovaiheen jälkeen massat valkaistiin paineellisessa peroksidivaiheessa ja lopputuloksena tällä AQ-P käsittelyllä saatiin vaaleuksia yli 85. Toisin sanoen voitiin todeta, että aloitettaessa massalla, jonka kappaluku on riittävän alhainen, saadaan selvästi korkeampia vaaleuksia, kuin mitä yllä mainituissa sekvensseissä mainitaan.

Valkaistaessa A_DQ-P yhdistelmällä saatiin vaaleuksia yli 88 klooridioksidimäärän ollessa 10 - 20 kg/ADMT.

Kuten edellä esitetystä huomataan, on keksinnön mukainen peroksidivaihetta edeltävä käsittelyvaihe hyvin yksinkertainen ja toisaalta myös tehokas. Koska kumpikin käsittelyvaihe suoritetaan juuri tarkalleen vaiheen vaatimassa pH:ssa,

on vaiheiden tehokkuus saatu maksimoitua. Kuitenkin esikäsittelyvaiheen/-vaiheiden paineistuksella on saatu aikaan se, että laitteistoinvestoinnit jäävät suhteellisen pieniksi, koska pumppujen määrä on saatu mahdollisimman pieneksi. Myös joihinkin aiempiin ehdotuksiin verrattuna keksintömme mukainen menetelmä säästää yhden pesurin verran, koska ennen ehdotettiin pesuvaihetta myös hapotus- ja kelatointivaiheiden välille. Kuitenkin on huomattava, että edellä keksinnöstämme on esitetty vain muutamia edullisia suoritusmuotoja, jotka ovat esimerkinomaisia eivätkä millään muotoa ole tarkoitettu rajoittamaan keksintömme suojaapiiriä, joka on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

2

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kemiallisen massan, jonka kappaluku on joko ainakin keittämällä tai keittämällä ja delignifioimalla viety alle 20, edullisesti alle 10, esikäsittelemiseksi ennen peroksidivalkaisua, **tunnettu** siitä, että
 - massa esikäsitellään hapotuksella ja kelatoinnilla valkaisuvaiheessa, jossa on ainakin kaksi käsittelytornia, jolloin
 - a) massa syötetään ensimmäiseen käsittelytorniin (14),
 - 20 b) massa käsitellään ensimmäisessä tornissa (14) hapotuksella kappaluvun pudottamiseksi 1 - 9 yksikköä ja metallien liuottamiseksi kuumassa, 75 - 130 °C ja happamassa, pH 2 - 6, olotilassa riittävän pitkän ajan, 20 - 240 minuuttia,
 - c) massa siirretään happotornista (14) kelatointitorniin (24),
 - 25 d) massa käsitellään kompleksinmuodostajalla pH:n ollessa 4 - 9,
 - e) massa pestään ja/tai puristetaan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheessa
 - a) massa syötetään sakeudessa 8 - 20 % happotorniin (14), jossa paine on 0 - 20 bar, edullisesti 1 - 10 bar,

10

- b) massa käsitellään happotornissa (14) pH:ssa 2 - 6, edullisesti pH:ssa 3 - 4,
- d) massaa käsitellään kompleksimuodostajalla vähintään 10 minuuttia, edullisesti 10 - 60 minuuttia pH:n ollessa 4 - 9, edullisesti 5 - 6, ja että lisäksi vaiheessa
- f) massa valkaistaan paineellisessa peroksidivaiheessa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että massan pH säädetään tarvittaessa lisäämällä happoa tai alkalialle massaan b) ja d) vaiheiden välillä yleensä tai c)-vaiheessa.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että magnesiumia ja/tai kalsiumia ja/tai entsyymejä ja/tai klooridioksidia lisätään ennen hapotus- ja/tai kelatointivaihetta tai niiden yhteydessä.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheessa e) massa pestään fraktioivalla pesurilla (28) siten, että raskasmetalleja sisältävä suodos F1 poistetaan prosessista ja puhtaampi suodos F2 palautetaan käytettäväksi jossakin toisessa prosessivaiheessa.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheen f) peroksidivalkaisu toteutetaan kahdessa erikokoisessa yhteenkytketyssä tornissa (14, 24), joista ensimmäinen on ns. esireaktori (14) ja toinen ns. valkaisutorni (24).

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidivalkaisuvaiheessa

- sekoitetaan massan joukkoon ainakin peroksidia,
- syötetään massa paineelliseen esireaktoriin (14), jossa paine on 3 - 20 bar ja viipymäaika 10 - 60 min,
- annetaan massan reagoida peroksidin kanssa niin pitkälle, että vielä jäljellä oleva peroksidimäärä on korkeintaan 5 kg H₂O₂ massatonna kohti,

- erotetaan kaasua massasta sen ollessa yli 3 bar'in paineessa erotetun kaasumäärän ollessa 40 - 90 % massassa olevasta kaasumäärästä,
- työnnetään esireaktorin (14) paineella massa valkaisutornin (24) alaosaan, josta massa virtaa ylöspäin, ja
- 5 - poistetaan massa valkaisutornin (24) huipusta.

8. Patenttivaatimuksen 2 tai 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidiannostus valkaisuvaiheeseen on 5 - 20 kg/adt ja happiannostus 0 - 10 kg/adt, jolloin on kyseessä hapella vahvistettu peroksidivaihe Po.

10

9. Patenttivaatimuksen 2 tai 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidiannostus valkaisuvaiheeseen on alle 10 kg/adt ja happiannostus yli 5 - 15 kg/adt, jolloin kyseessä on peroksidilla vahvistettu happivaihe Op.

15

10. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että paine valkaisutornissa on 0 - 5 bar, edullisesti 1.1 - 5 bar ja lämpötila 80 - 130 astetta.

20

11. Patenttivaatimuksen 2 tai 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidivaihe on hapan, jolloin valkaisu suoritetaan perhapolla tai Caro'n hapolla.

25

12. Patenttivaatimuksen 2 tai 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että peroksidivaihe on alkalinen ja valkaisu suoritetaan vetyperoksidilla.

30

13. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö valkaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli 80 ISO.

14. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö valkaisu-
sekvenssissä keitto - AQ - ZP massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli 83 ISO.

12

15. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö valkaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - P - AQ - P massan valkaisemiseksi vaa-
leuteen yli 83 ISO.
- 5 16. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - P - ZQ - P massan valkaisemiseksi vaa-
leuteen yli 88 ISO.
- 10 17. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - ZQ - P - ZP massan valkaisemiseksi vaa-
leuteen yli 88 ISO.
- 15 18. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - P - ZP massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli
88 ISO.
- 20 19. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - ZQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen
yli 85 ISO.
- 20 20. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O AQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli 80
ISO.
- 25 21. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O AQ - P - AQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen
yli 83 ISO.
- 30 22. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O AQ - PAQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli
83 ISO.

23. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö valkaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - PAQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen
yli 83 ISO.
- 5 24. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - PQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli
88 ISO.
- 10 25. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - PQ - ZP massan valkaisemiseksi vaaleuteen
yli 88 ISO.
- 15 26. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - AQ - ZPQ - ZP massan valkaisemiseksi vaaleuteen
yli 88 ISO.
- 20 27. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 7 mukaisen käsittelyn käyttö val-
kaisu-
sekvenssissä keitto - O - PAQ - P massan valkaisemiseksi vaaleuteen yli 85
ISO.
- 25 28. Patenttivaatimuksen 15, 16, 21, 22, 23 tai 24 mukainen valkaisu-
sekvenssi, tunnettu siitä, että järjestyksessä ensimmäinen P-vaihe on peroksidilla
vahvistettu happivaihe Op ja järjestyksessä toinen P-vaihe on hapella vahvistettu
peroksidivaihe Po, jolloin peroksidiannostus vaiheeseen Po on 10 - 20 kg/adt ja
happiannostus 0 - 10 kg/adt, ja peroksidiannostus vaiheeseen Op on alle 10
kg/adt ja happiannostus yli 5 - 15 kg/adt.
- 30 29. Patenttivaatimuksen 13 - 28 mukainen valkaisu-
sekvenssi, tunnettu
siitä, että A-tornissa käytetään entsyymejä ja/tai klooridioksidia.

14

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen valkaisusekvenssi, tunnettu siitä, että klooridioksidiannos on 5 - 30 kg, edullisesti 10 - 20 kg klooridioksidia laskettuna aktiivikloorina sellutonna kohti.

(57) TIIVISTELMÄ

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä peroksidilla valkaistavan massan esikäsittelyksi hapotuksella ja kelatoinnilla. Erityisesti keksinnön kohteena on peroksidivalkaisun vaatiman esikäsittelyn tehostaminen ja samalla yksinkertaistaminen.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on ominaista, että massa syötetään sakeuden ollessa 8 - 20 % paineelliseen happotorniin (14), jossa paine on 0 - 20 bar, edullisesti 1 - 10 bar ja lämpötila 75 - 130 °C, massa käsitellään happotornissa (14) 20 - 240 minuuttia kappaluvun pudottamiseksi ja valkaistavuuden parantamiseksi pH:ssa 2 - 6, edullisesti pH:ssa 3 - 4, massa siirretään happotornista (14) kelatointitorniin (24), massaa käsitellään kompleksimuodostajalla vähintään 10 - 60 minuuttia pH:n ollessa 4 - 9, edullisesti 5 - 6, ja massa pestään ja/tai puristetaan.

(Fig. 1)

L4

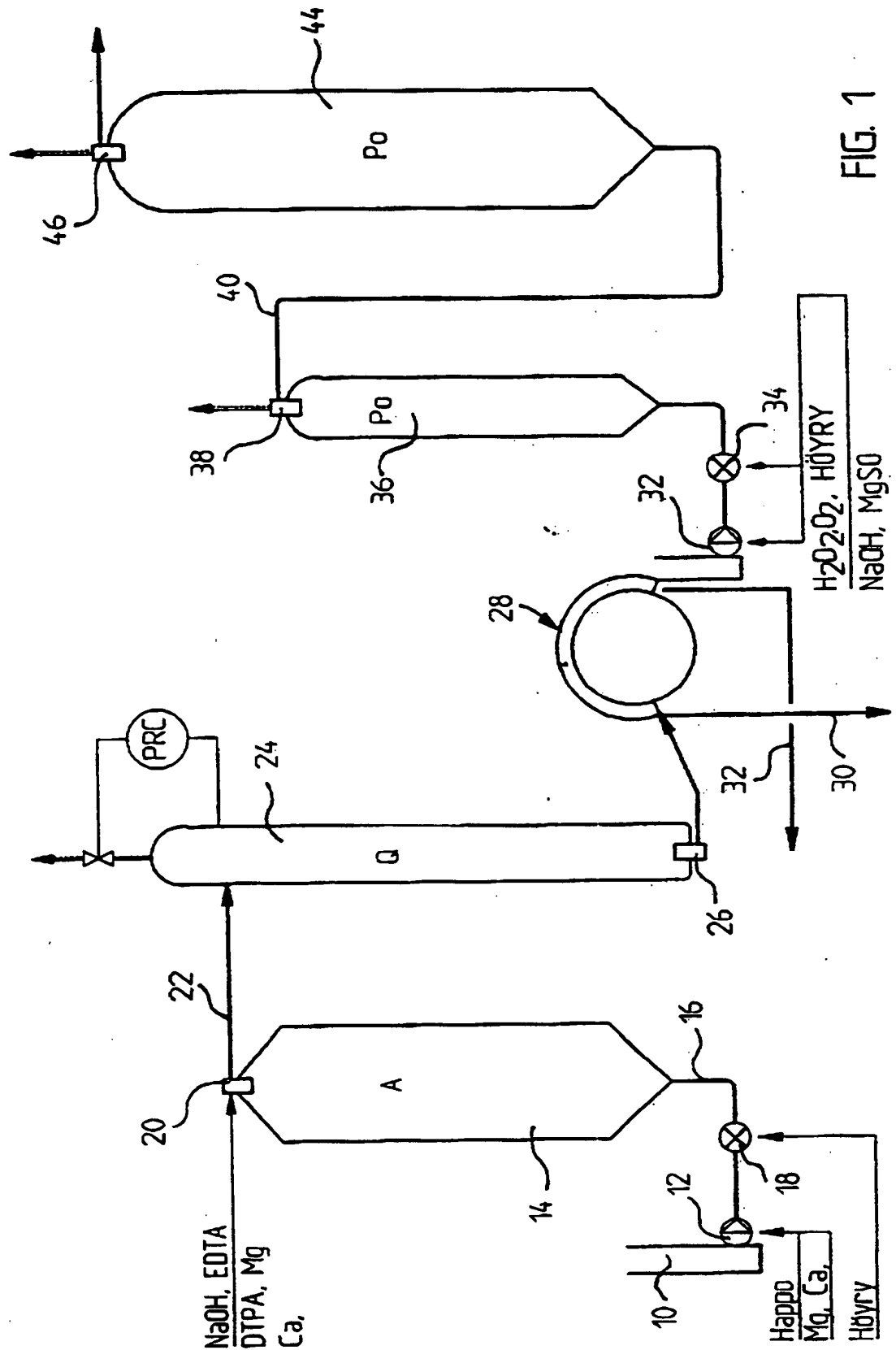


FIG. 1

